

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194116

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
B01D 71/56  
B01D 71/62  
C08G 73/06  
H01L 51/00  
// C08L 79:08

(21)Application number : 2000-395074

(22)Date of filing : 26.12.2000

(71)Applicant : UNIV NIHON

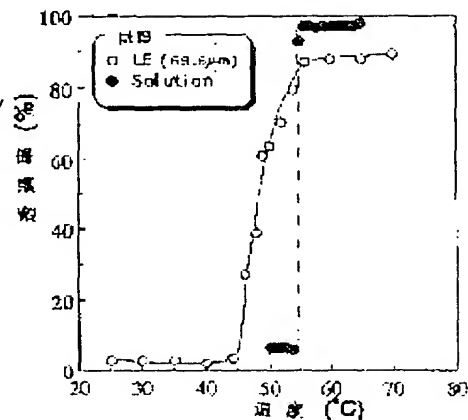
(72)Inventor : IZUMI TAKESHI  
TAKAHASHI DAISUKE

## (54) THERMAL RESPONDING POLYMER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermal responding polymer film which has low toxicity and is capable of readily changing phase transition temperature.

SOLUTION: The thermal responding polymer film is produced by crosslinkage of a copolymer of polyethyl oxazoline and linear polyethylene imine, and the polyethyl oxazoline of 100-0 mol% and the linear polyethylene imine of 0-100 mol% are contained in a monomer composition. Thus, a variety of thermal responding polymer films having various phase transition temperatures and low toxicities such as long-term oral toxicity are readily obtained so as to be applied to a wide range of uses.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194116

(P2002-194116A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G 4 D 0 0 6
B 0 1 D 71/56		B 0 1 D 71/56	4 F 0 7 1
71/62		71/62	4 J 0 4 3
C 0 8 G 73/06		C 0 8 G 73/06	
H 0 1 L 51/00		C 0 8 L 79:08	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-395074 (P2000-395074)

(22) 出願日 平成12年12月26日 (2000.12.26)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年9月8日  
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 49巻  
6号」に発表

(71) 出願人 899000057

学校法人 日本大学

東京都千代田区九段南四丁目8番24号

(72) 発明者 和泉 剛

千葉県習志野市泉町1-2-1 日本大学

生産工学部 工業化学科内

(72) 発明者 高橋 大輔

千葉県習志野市泉町1-2-1 日本大学

生産工学部 工業化学科内

(74) 代理人 100066692

弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

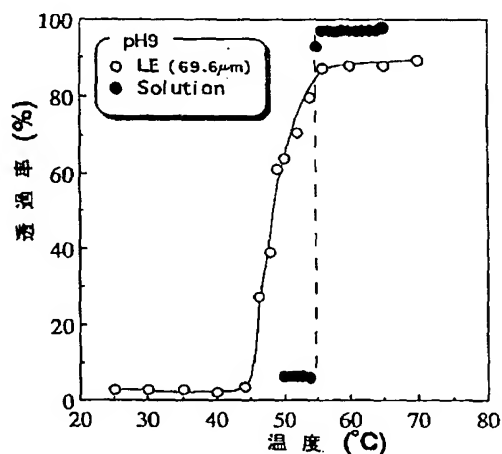
(54) 【発明の名称】 熱応答性高分子膜

(57) 【要約】

【課題】 毒性が小さくて、かつ、相転移温度を簡単に  
変えることのできる熱応答性高分子膜を提供すること。

【解決手段】 モノマー組成において、ポリエチルオキ  
サゾリンが0~100モル%、そして、直鎖ポリエチレ  
ンイミンが100~0モル%である、ポリエチルオキサ  
ゾリンと直鎖ポリエチレンイミンとの共重合体を架橋成  
膜してなる熱応答性高分子膜。

【効果】 色々な相転移温度をもった多種の、経口長期  
毒性等の毒性が小さい熱応答性高分子膜を簡単に得られ  
るので、幅広い用途に応じることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノマー組成において、ポリエチルオキサゾリンが0～100モル%、そして、直鎖ポリエチレンイミンが100～0モル%である、ポリエチルオキサゾリンと直鎖ポリエチレンイミンとの共重合体を架橋成膜してなることを特徴とする熱応答性高分子膜。

【請求項2】 ポリエチルオキサゾリンと直鎖ポリエチレンイミンとの共重合体が、ポリエチルオキサゾリンの酸加水分解により得られたものである請求項1に記載の熱応答性高分子膜。

【請求項3】 エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)及びN、N'-メチレンビスアクリルアミド(MBAM)からなる群から選択された架橋剤を用いる、請求項1又は2に記載の熱応答性高分子膜。

【請求項4】 キャスト法により成膜する、請求項1～3のいずれか1項に記載の熱応答性高分子膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエチルオキサゾリンと直鎖ポリエチレンイミンとの共重合体を架橋成膜してなる熱応答性高分子膜に関し、さらに詳細には、モノマー組成において、ポリエチルオキサゾリンが0～100モル%、そして、直鎖ポリエチレンイミンが100～0モル%である、ポリエチルオキサゾリンと直鎖ポリエチレンイミンとの共重合体を架橋成膜してなる熱応答性高分子膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】架橋性高分子よりなる吸水性材料として、N-置換(メタ)アクリルアミドゲルやN-置換(メタ)アクリルアミドゲル膜が知られている。さらに、N-イソプロピルアクリルアミドの重合体である主鎖と水に不溶性である側鎖とからなるグラフトコポリマーを主成分とする、熱応答性高分子ゲル及び熱応答性高分子ゲル膜が、温度の変化により異なる膨潤度を示すので、生体適合材料、機能性分離膜、イオン透過膜、人工筋肉、人工眼、ドラッグデリバリーシステム、メカノケミカル材料、センサー、スイッチ、記憶素子、イオン交換樹脂等の吸水性材料に利用できることも知られている(特開平06-157689号公報参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、N-置換(メタ)アクリルアミドゲルは、経口長期毒性等の毒性が強いため、使い方が著しく制限されるという欠陥がある。また、N-置換(メタ)アクリルアミドゲルやN-置換(メタ)アクリルアミドゲル膜の相転移温度は狭い範囲に限られるため、用途が限られてくる。相転移温度を簡単に变えて、種々の相転移温度のものを調製できれば、応用の幅が格段に広がる。そこで本発明の課題は、経口長期毒性等の毒性が小さくて、かつ、相転移温度を簡単に变えることのできる熱応答性高分子膜を提供するこ

とである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく種々研究の結果、モノマー組成において、ポリエチルオキサゾリンが0～100モル%、そして、直鎖ポリエチレンイミンが100～0モル%であるポリエチルオキサゾリンと直鎖ポリエチレンイミンとの共重合体を、架橋成膜してなる熱応答性高分子膜が、経口長期毒性等の毒性が小さくて、かつ、広い範囲にわたり異なる相転移温度を有することを見出し、本発明を完成するに至った。エチレンイミンモノマーの経口長期毒性等の毒性も、N-置換(メタ)アクリルアミドモノマーの経口長期毒性等の毒性よりも十分有意に小さい。その上一般に、モノマーよりもポリマーにすることによって毒性が低下するが、N-置換(メタ)アクリルアミドポリマー調製後のモノマー除去が大変であるところ、本発明の場合、ポリエチルオキサゾリンと直鎖ポリエチレンイミンとの共重合体をポリエチルオキサゾリンの酸加水分解により得ると、さらに毒性は低下する。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明者等は、ポリエチルオキサゾリン(以下、「PEOX」という。)は、下限臨界溶解温度(以下、「LCST」という。)を有する(低温で水可溶性、高温で水不溶性を示す)が、それを酸加水分解することによって得られる直鎖ポリエチレンイミン(以下、「LPEI」という。)は、上限臨界溶解温度(以下、「UCST」という。)を有する(低温で水不溶性、高温で水可溶性を示す)ことをつきとめた。ここに「水可溶性」はまた、「水膨潤性」と言いかえることもできる。

【0006】さらにまた、熱応答性に及ぼす架橋剤の影響を調べたところ、例えば、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)及びN、N'-メチレンビスアクリルアミド(MBAM)を用いてキャスト法によりLPEI及びPEOX膜を調製し、EGDGEによるLPEI及びPEOX膜をそれぞれ、LE、PEとして表し、MBAMによるLPEI及びPEOX膜をそれぞれ、LM、PMとして表し、純水中(pH9、pH13)におけるLE膜、LM膜の透過率変化から熱応答性をみると、UCSTは、pH9において、LE膜が49℃、LM膜が53℃、そしてpH13において、LE膜が58℃、LM膜が63℃であって、相転移温度のさらなる多様性がもたらされることもわかった。

【0007】LPEI及びPEOXのキャラクター、溶液物性を、<sup>13</sup>C-NMRスペクトル測定、動的光散乱(DLS)、静的光散乱(SLS)、粘度測定、コロイド滴定、電気泳動光散乱により検討した。また、透過率測定により、熱応答性の検討を行った。溶液の温度変化をさせて透過率を測定すると、各種共重合体の溶解性つまり熱応答性がわかる。

【0008】LPEI（2級アミン基のみを有する）とほぼ同様の化学構造を有する分岐型ポリエチレンジイミン（BPEI、1級アミン基、2級アミン基、3級アミン基を1：2：1の比率で有する）、3級アミン基を有するポリ（N-メチル）エチレンジイミン及び1級アミン基のみを有するポリアリルアミンは、測定温度領域において熱応答性を示さなかった。そこで、2級アミン基が熱応答性の発現に影響を与えていると考え、LPEIとPEOXとの共重合体を調製し、その熱応答性を追究した。すなわち、種々の組成のLPEI/PEOX共重合体の熱応答性について検討した結果、広い温度範囲においてLCST及びUCSTを有する熱応答性高分子を調製することができた。

【0009】

【実施例】次に本発明の実施例を示す。

【0010】PEOXからLPEIの製造

PEOX約25gを蒸留水150ccに溶解させた後、濃塩酸76gを加え、100℃で24時間還流した。蒸留水100ccを添加した後、蒸留を行い未反応の塩酸や生成されたプロピオン酸を除去した。水酸化ナトリウムを加え中和することにより、LPEIの析出を行った。析出されたLPEIを吸引ろ過、アセトン洗浄した後、70℃、72時間減圧乾燥を行った。形成されたLPEIの同定は、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの測定で行った。出発PEOXと生成LPEIのクロロホルム溶媒中での<sup>13</sup>C-NMRスペクトル測定の結果、出発PEOXでは主鎖中のCに帰属するピーク及び側鎖のCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>、C=Oに帰属するピークが確認されたのに対し、生成LPEIでは主鎖中のCに帰属するピークのみが確認された。

\*【0011】温度変化に対する透過率測定

分子量5,1×10<sup>4</sup>g/molのPEOX（日本触媒工業社製）のpH9、10での温度変化に対する透過率変化を測定したところ、低温では温度の上昇に伴い溶液の濁りに変化が現れず、65℃において溶液に濁りが生じ、水不溶性となった。つまりPEOXは、65℃にLCSTをもつ熱応答性高分子である。分子量変化に関しては、分子量の増加に対して相転移温度は減少する傾向がみられ、pH変化に関しては、依存性が確認されなかった。また、分子量2,3×10<sup>4</sup>g/molのLPEIのpH7～10での温度変化に対する透過率変化を測定したところ、pH10、9でそれぞれ60、55℃において溶液に濁りが生じ、水不溶性となった。そしてLPEIは、UCSTをもつ熱応答性高分子であることがわかった。pH8以下では、UCSTは現れなかった。また相転移温度は、試料の分子量に依存せず一定値を示した。なお、透過率が50%以上（又は、50%以下）となったときの温度を相転移温度とした。

【0012】モノマー組成と相転移

共重合体中にPEOXモノマーを76%、LPEIモノマーを24%有する試料をLPEI24とし、平均重合度500のPEOX（日本触媒工業社製）から、LPEI24、LPEI46、LPEI69、LPEI81、LPEI93、LPEIを調製した。PEOX、LPEI24及びLPEI46は、LCSTを示した。LPEI69は、相転移を示さなかった。LPEI81、LPEI93及びLPEIは、UCSTを示した。結果を表1に示す。

【0013】

\*30 【表1】

試料 No.	試料	モル率（実験）（%）	pH						
			8	9	10	11	12	13	
	PEOX	0	60	60	60	60	59	45	
1	LPEI/PEOX 共重合体	24.4	85	81	76	71	67	59	LCST
2		46.2	—	—	—	—	—	62	
3		68.8	—	—	—	—	—	—	溶解
4		81.0	—	—	—	—	—	39	
5		93.5	—	—	—	42	45	49	UCST
6	LPEI	100.0		55	60	64	67	70	

【0014】熱応答性に及ぼす架橋剤の影響

架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル（EGDGE）及びN、N'-メチレンビスアクリルアミド（MBAM）を用いてキャスト法によりLPEI及びPEOX膜を調製した。EGDGEによるLPEI及びPEOX膜をそれぞれ、LE、PEとして表し、MBAMによるLPEI及びPEOX膜をそれぞれ、LM、

PMとして表す。純水中（pH9、pH13）におけるLE膜、LM膜の透過率変化から熱応答性を検討したところ、UCSTは、pH9において、LE膜が49℃、LM膜が53℃、そしてpH13において、LE膜が58℃、LM膜が63℃であった。

【0015】図1は、pH9におけるLPEI溶液及びLE膜（厚み69、6μm）の、温度（℃）と透過率

(%)との関係図である。横軸は温度(°C)を表し、縦軸は透過率(%)を表す。図1から、LPEI溶液については55°Cに極めてはっきりした相転移点が見られる。また、LE膜(厚み69.6μm)については、相転移はやや連続的でなだらかな温度曲線に沿って起こる。しかしながら、各種用途の吸水性材料として適用するために必要な「相転移温度」という観点からして、温度曲線のこの程度のなだらかなさは、十分に「急峻」なものであるといえる。いいかえると、本発明の膜は、各種用途の吸水性材料として満足に適用できることが実証されたわけである。

【0016】さらにLPEI溶液は、pH8以下では熱応答性を示さなかったが、LE膜(厚み69.6μm)は、pH8の純水中においても熱応答性を示した。 \*

\*【0017】前記と同様にして、モノマー組成を変えたポリエチルオキサゾリンと直鎖ポリエチレンイミンとの共重合体について、熱応答性を持った種々の架橋成膜を調製することができる。

【0018】

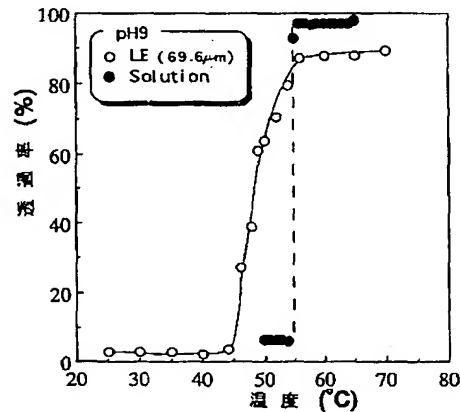
【発明の効果】本発明によると、色々な相転移温度をもった多種の、経口長期毒性等の毒性が小さい熱応答性高分子膜を簡単に得られるので、幅広い用途に応じることができる。

【0019】

【図面の簡単な説明】

【図1】 LPEI溶液及びLE膜(厚み69.6μm)の、温度(°C)と透過率(%)との関係図。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F1

データベース(参考)

/ C 0 8 1, 79:08

H 0 1 L 29/28

Fターム(参考) 4D006 GA01 MB01 MB07 MB09 MB15

MC51

4F071 AA60 AF43 BB02 BC01

4J043 PA02 PA04 QA04 QA08 RA05

RA08 YB02 ZB11